

F4

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-218085

(P2003-218085A)

(43)公開日 平成15年7月31日(2003.7.31)

(51) Int.C1.⁷
H01L 21/304
C11D 7/08
7/18
7/60

識別記号
647

F I
H01L 21/304
C11D 7/08
7/18
7/60

テマコード (参考)
Z 4H003

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全8頁)

(21)出願番号 特願2002-9006(P2002-9006)

(22)出願日 平成14年1月17日(2002.1.17)

(71)出願人 000111096
ワッカー・エヌエスシーイー株式会社
東京都中央区八丁堀三丁目11番12号

(72)発明者 棚原 照男
山口県光市大字島田3434番地 ワッカー・
エヌエスシーイー株式会社内

(72)発明者 薦田 光徳
山口県光市大字島田3434番地 ワッカー・
エヌエスシーイー株式会社内

(74)代理人 100072349
弁理士 八田 幹雄 (外4名)

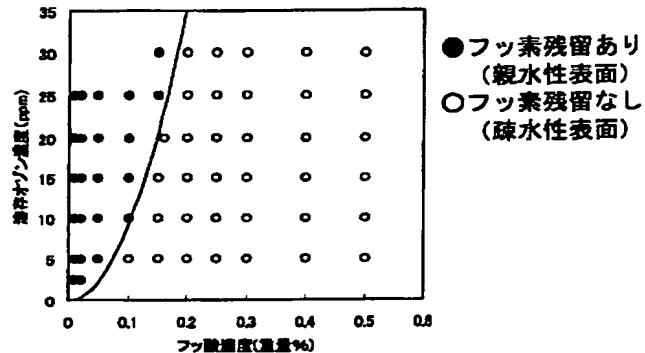
最終頁に続く

(54)【発明の名称】半導体基板の洗浄方法

(57)【要約】

【課題】 フッ酸-オゾン水の洗浄液を用いた半導体基板の洗浄方法であっても、半導体基板の洗浄処理後に、基板表面にフッ素が残留せず、しかもパーティクル付着も防止できる半導体基板の洗浄方法を提供する。

【解決手段】 半導体基板を蒸液で洗浄する洗浄方法であって、半導体基板表面にフッ素が残留しない組成のフッ酸-オゾン水を含む混合溶液で該半導体基板を洗浄する第1の洗浄工程と、引き続き半導体基板表面を親水性化する組成のオゾン水で該半導体基板を洗浄する第2の洗浄工程とを有することを特徴とする半導体基板の洗浄方法である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板を薬液で洗浄する洗浄方法であつて、半導体基板表面にフッ素が残留しない組成のフッ酸-オゾン水を含む混合溶液で該半導体基板を洗浄する第1の洗浄工程と、引き続き半導体基板表面を親水性化する組成の酸化性溶液で該半導体基板を洗浄する第2の洗浄工程とを有することを特徴とする半導体基板の洗浄方法。

【請求項2】 前記第2の洗浄工程が、前記酸化性溶液に前記半導体基板を浸漬した後、純水を供給し、該半導体基板を取り出すことなく、酸化性溶液を純水に置換する工程である請求項1に記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項3】 前記純水の供給が、前記半導体基板を酸化性溶液に浸漬後10秒以内に開始される請求項2に記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項4】 前記第2の洗浄工程が、純水に前記半導体基板を浸漬した後、酸化性溶液を供給し、該半導体基板を取り出すことなく、純水を酸化性溶液に置換する工

$$0.1 \leq [\text{オゾン濃度 (ppm)}] \leq 900 \times [\text{フッ酸濃度 (質量%)}]^2$$

【請求項9】 前記半導体基板がシリコンウエハである請求項1～8の何れか一つに記載の半導体基板の洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体基板の洗浄方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 半導体製造工程において、半導体基板表面に付着したパーティクル（ゴミ）や金属は、それぞれ配線不良や電気特性劣化を引き起こすことが広く知られている。このため、従来より、これらの汚染物質を除去するための薬液洗浄が多用されている。

【0003】 代表的な薬液としては、アンモニア-過酸化水素水混合液（APM）、塩酸-過酸化水素水混合液（HPM）、硫酸-過酸化水素水混合液（SPM）、希フッ酸溶液（DHF）等が挙げられる。また、最近では、フッ酸-過酸化水素水混合液（FPM）、フッ酸（HF）-オゾン水等の新しい薬液が使用されつつある。

【0004】 そして、半導体基板表面の有機物、パーティクル、不純物金属、酸化膜等の除去のため、これらの薬液を組み合せた洗浄工程により、半導体基板表面を洗浄して、目標とする清浄度を有する半導体基板を得ている。

【0005】 酸洗浄技術に関わる従来の典型的な方法として、例えば、(a) 特開昭58-30135号公報に、フッ酸と硫酸と過酸化水素との混合液、(b) 特開平5-100320号公報に、アンモニアと過酸化水素の混合水溶液と、塩酸と過酸化水素の混合水溶液との組み合わせ、(c) 特開平3-273629号公報に、塩

程である請求項1に記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項5】 前記酸化性溶液の供給が、前記半導体基板を純水に浸漬後10秒以内に開始される請求項4に記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項6】 前記第2の洗浄工程における酸化性溶液が、オゾン水と過酸化水素水のうち少なくとも一方を含む溶液である請求項1～5の何れか一つに記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項7】 前記第2の洗浄工程における酸化性溶液がオゾン水を含む溶液であり、そのオゾン水の濃度が1ppm以上である請求項1～5の何れか一つに記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項8】 前記第1の洗浄工程におけるフッ酸-オゾン水が、0.1～1.0質量%のフッ酸と下記条件式を満足するオゾンを含む組成である請求項1に記載の半導体基板の洗浄方法。

【数1】

20 酸と過酸化水素混合液、(d) 特開平4-177725号公報に、フッ酸水溶液洗浄後に、過酸化水素水処理する組み合わせる方法、(e) 特開平4-234008号公報に、強酸と極少量のフッ素含有化合物を含有する溶液を利用する方法、(f) 0.5%フッ酸と0.1～1%過酸化水素水の水溶液により室温で洗浄する方法（例えば、「トライボロジスト」第37巻、第3号、1992年、218～224ページ）が公知である。また、(g) 特開平7-6993号公報に、フッ酸溶液にオゾンガスを供給した洗浄方法、(h) 特開平8-45886号公報に、フッ酸溶液にオゾンガスを飽和溶解度まで直接溶解させた洗浄液、(i) 特開平10-98018号公報に、フッ酸-オゾン水を用いた洗浄方法等がある。(j) また、特開平8-250460号公報に、フッ酸-オゾン水を用いてシリコンのエッチングレートと酸化膜のエッチングレートを等しくする処理方法がある。

【0006】 前記(a)の発明の洗浄液は、被処理体である半導体ウエハに脱脂処理、重金属の除去処理およびエッチング（研削層の除去）処理を同時に施すもので、洗浄中に生ずる微粒子付着の抑制を目的にしていない。

【0007】 前記(e)の発明では、洗浄液の主体が濃厚な酸であつて、実施例の表1にその典型的な洗浄液組成が示されている。その硫酸濃度は、全て88.9質量%である。

【0008】 前記(g)の発明は、フッ酸水溶液中にオゾンガスを供給して処理することを特徴としているが、フッ酸濃度やオゾン濃度を共に規定しておらず、明細書中に自然酸化膜などによって汚染されていないことが述べられている。また、シリコンよりイオン化傾向の小さな金属、特に銅に対して、高い汚染除去能力があること

を特徴としている。

【0009】前記(h)の発明は、フッ酸溶液にオゾンガスを飽和溶解度まで直接溶解させた洗浄液であることを特徴としている。オゾンを飽和溶解度まで溶解するためには、非常に時間がかかることと、コストがかなりかかる。また、飽和溶解度まで溶解するには、明細書にも書かれているように、オゾンガス等を直接溶解させなければならない。

【0010】前記(i)の発明は、処理後のウエハの表面が親水性になるようにフッ酸ーオゾンの組成を規定しているが、この組成ではウエハ表面にフッ素が残留する。

【0011】前記(j)の発明の中には、フッ酸ーオゾン水処理の後に、同一槽内にオゾン水を導入して置換する方法が示されているが、この方法では、ウエハが親水性になるフッ酸ーオゾン組成が必然的に形成され、フッ素が残留する。

【0012】これらの薬液の中で、フッ酸は、シリコン酸化皮膜を溶解除去する能力があり、酸化皮膜中に含まれる不純物金属も残さず除去することが可能である。しかしながら、不純物金属のうち、銅等の酸化還元電位が高い金属は、フッ酸でいったん除去されても、半導体基板表面に再付着し易いという問題がある。この問題に対しては、洗浄液の酸化還元電位を不純物金属の酸化還元電位よりも高くすることで、不純物金属の半導体基板への再付着を防止できる。洗浄液の酸化還元電位を高くするには、水溶性の酸化剤を添加することが有効である。この酸化剤としては、常温で、少量添加でも、高い添加効果が得られるオゾンが注目されている。そして、清浄なオゾン水が製造できるオゾン水製造装置の開発が進むにつれて、フッ酸ーオゾン水の洗浄液を半導体基板の洗浄に用いる検討が、広くなされるようになってきた。

【0013】このようなフッ酸ーオゾン水の洗浄では、フッ酸の濃度とオゾンの濃度の組み合わせにより、洗浄処理後の半導体基板の表面状態を親水性または疎水性に制御することが可能である。具体的には、半導体基板としてシリコンウエハを用いた場合、フッ酸濃度を低くするか、オゾン濃度を高くすれば、洗浄後のシリコンウエハ表面には酸化皮膜が形成され、表面状態は親水性になる傾向にある。逆に、フッ酸濃度を高くするか、オゾン濃度を低くすれば酸化皮膜は除去され易くなり、洗浄後のシリコンウエハ表面の状態は疎水性になる傾向にある。フッ酸ーオゾン水の洗浄処理後のシリコンウエハ表面が疎水性になると、その後のリーン工程、乾燥工程、搬送工程、保管工程等で、パーティクルが付着し易い状態となる。そのため、フッ酸ーオゾン水の洗浄液では、洗浄処理後のシリコンウエハの表面状態が親水性になる濃度組成が、パーティクル付着防止の観点から、一般的に使用されている。

【0014】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】このように、フッ酸ーオゾン水の洗浄液では、洗浄処理後の半導体基板の表面状態が親水性になる濃度組成の洗浄液を使用することが望ましいが、フッ酸ーオゾン水の洗浄液で親水性表面に仕上げた半導体基板の表面には、フッ素が残留すると言う問題がある。保管容器内で、残留塩化物イオンが雰囲気中の残留アンモニウムイオンと反応して、塩化アンモニウムとして半導体基板上に析出する問題と同様に、半導体基板表面に残留したフッ素は、フッ化アンモニウムとして半導体基板上に析出して、パーティクル発生の原因となる可能性があるため、半導体基板表面のフッ素の残留は防止する必要がある。

【0015】一方、半導体基板表面が疎水性となるフッ酸ーオゾン水の洗浄液組成では、前述したように、パーティクルが付着し易くなると言う問題がある。

【0016】そこで、本発明は、フッ酸ーオゾン水の洗浄液を用いた半導体基板の洗浄方法であっても、上述した問題点が発生しない、即ち、半導体基板の洗浄処理後に、基板表面にフッ素が残留せず、しかもパーティクル付着も防止できる半導体基板の洗浄方法を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、フッ酸濃度とオゾン濃度を変化させたフッ酸ーオゾン水の洗浄液を用いて半導体基板の洗浄を系統的に鋭意検討し、洗浄液組成と基板表面の残留フッ素の関係を調査した結果、半導体基板表面が疎水性となるフッ酸ーオゾン水の洗浄液組成で、半導体基板表面にフッ素が残留しない範囲があることを見い出すと共に、残留フッ素の無い該疎水性表面を引き続き親水性化すれば、パーティクル付着が起こらず、清浄な表面状態を維持できることを見い出し、本発明を完成させたものである。

【0018】即ち、本発明の要旨は、(1)半導体基板を薬液で洗浄する洗浄方法であって、半導体基板表面にフッ素が残留しない組成のフッ酸ーオゾン水を含む混合溶液で該半導体基板を洗浄する第1の洗浄工程と、引き続き半導体基板表面を親水性化する組成の酸化性溶液で該半導体基板を洗浄する第2の洗浄工程とを有することを特徴とする半導体基板の洗浄方法、(2)前記第2の洗浄工程が、前記酸化性溶液に前記半導体基板を浸漬した後、純水を供給し、該半導体基板を取り出すことなく、酸化性溶液を純水に置換する工程である(1)に記載の半導体基板の洗浄方法、(3)前記純水の供給が、前記半導体基板を酸化性溶液に浸漬後10秒以内に開始される(2)に記載の半導体基板の洗浄方法、(4)前記第2の洗浄工程が、純水に前記半導体基板を浸漬した後、酸化性溶液を供給し、該半導体基板を取り出すことなく、純水を酸化性溶液に置換する工程である(1)に記載の半導体基板の洗浄方法、(5)前記酸化性溶液の供給が、前記半導体基板を純水に浸漬後10秒以内に開

始される(4)に記載の半導体基板の洗浄方法、(6)前記第2の洗浄工程における酸化性溶液が、オゾン水と過酸化水素水のうち少なくとも一方を含む溶液である

(1)～(5)の何れか一つに記載の半導体基板の洗浄方法、(7)前記第2の洗浄工程における酸化性溶液がオゾン水を含む溶液であり、そのオゾン水の濃度が1 ppm以上である(1)～(5)の何れか一つに記載の半

$$0.1 \leq [\text{オゾン濃度 (ppm)}] \leq 900 \times [\text{フッ酸濃度 (質量%)}]^2$$

【0020】(9)前記半導体基板がシリコンウエハである(1)～(8)の何れか一つに記載の半導体基板の洗浄方法、である。

【0021】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に説明する。

【0022】本発明は、半導体基板を薬液で洗浄する洗浄方法であって、フッ素の残留しない組成のフッ酸-オゾン水で洗浄する第1の処理工程と、引き続き親水性化するオゾン水で洗浄する第2の処理工程とを有する半導体基板の洗浄方法である。ここで、第1の処理工程と第2の処理工程で用いる洗浄槽は、それぞれ独立した洗浄槽であることが必要である。これは、第1の処理工程のフッ酸-オゾン水が入っている洗浄槽に、第2の処理工程で用いるオゾン水を供給して置換した場合、オゾン水の供給によりフッ酸が希釈されると共にオゾンが濃化していくため、以下に詳述するように、フッ酸-オゾン水からオゾン水への置換の途中で、親水性表面を形成する濃度組成のフッ酸-オゾン水となってしまい、液中のフッ素が親水性化した半導体基板表面に付着してしまうためである。また、洗浄槽からフッ酸-オゾン水を排水してからオゾン水を注水した場合でも、洗浄槽内に不可避免に残留するフッ酸により、親水性表面を形成する濃度

$$0.1 \leq [\text{オゾン濃度 (ppm)}] \leq 900 \times [\text{フッ酸濃度 (質量%)}]^2 \dots (1)$$

【0027】オゾン濃度が0.1 ppm未満では、酸化膜形成能力が低下することと、金属の付着が増えてくるため、好ましくない。特に、酸化膜形成が低下し、洗浄時間が長くなった場合に、酸化還元電位の高い銅等が半導体基板表面に再付着する。また、オゾン濃度(ppm)が $900 \times [\text{フッ酸濃度 (質量%)}]^2$ 超では、半導体基板表面にフッ素が残留するため、好ましくない。図1は、シリコンウエハを各種濃度のフッ酸-オゾン水に浸漬した時に、ウエハ表面へのフッ素の残留状況を調査した結果の一例である。○印はフッ素の残留が無いウエハ表面を、●印はフッ素の残留があるウエハ表面を、それぞれ示す。この調査に用いたフッ素残留量評価のための洗浄試験方法及びフッ素定量方法に関しては、実施例において詳細に述べる。図1に示した境界線は、[オゾン濃度 (ppm)] = $900 \times [\text{フッ酸濃度 (質量%)}]^2$ であり、フッ酸-オゾン水中における半導体基板表面の状態が、疎水性と親水性に変化する領域に略対応している。のことから、親水性化する酸化膜形成時

導体基板の洗浄方法、(8)前記第1の洗浄工程におけるフッ酸-オゾン水が、0.1～1.0質量%のフッ酸と下記条件式を満足するオゾンを含む組成である(1)に記載の半導体基板の洗浄方法、

【0019】

【数2】

組成のフッ酸-オゾン水が生成してしまい、半導体基板へのフッ素の付着を防止できない。

【0023】例えば、前記(j)特開平8-250460号公報においては、ウエハ表面が親水性であるか疎水性であるかについては全く考慮されておらず、しかも単一槽内で全て処理しているため、ウエハが親水性になる液組成が必然的に形成され、フッ素が残留する。

【0024】第1の洗浄工程でのフッ酸は、0.1～1.0質量%の濃度範囲であることが必要である。フッ酸濃度が0.1質量%未満では、酸性溶液の成分が稀薄すぎるため、半導体基板表面の酸化膜溶解能力や金属除去能力が低下すると共に、洗浄中や洗浄間の待ち時間(保持時間)に、フッ酸濃度の変動が大きくなることから、好ましくない。また、1.0質量%超では、フッ酸による半導体基板表面のエッチング力が強くなり過ぎて、半導体基板表面の面荒れ等の不具合が生じるため好ましくない。

【0025】また、第1の洗浄工程でのオゾンは、下記の(1)式を満足する濃度範囲であることが必要である。

【0026】

【数3】

に、溶液中のフッ素が酸化膜中に取り込まれるために、半導体基板表面にフッ素が残留するものと推定される。

【0028】第1の洗浄工程での洗浄温度は、特に限定するものでないが、望ましくは10～30℃である。洗浄温度を低下させ過ぎると、洗浄効率が低下する可能性がある。一方、洗浄温度を上げ過ぎると、洗浄効率は向上するものの、オゾンの溶解濃度が確保できなくなる恐れがある。

【0029】第1の洗浄工程での洗浄時間は、特に限定するものでないが、望ましくは1～10分である。洗浄時間が短過ぎると洗浄能力が十分發揮できない可能性がある。一方、洗浄時間が長過ぎると、洗浄能力は向上するものの、エッチング量が大きくなり過ぎる恐れがある。

【0030】第1の洗浄工程での溶液pHは、特に限定するものでないが、本発明で規定する濃度範囲ではpH 3～7程度である。しかしながら、塩酸、硝酸、硫酸などの強酸を添加して、pHをさらに下げて、酸性度を高

めることにより、金属除去能力をさらに高めることができる可能性もある。また、磷酸、炭酸等の弱酸や亜酸、クエン酸等の有機酸を添加することにより、洗浄能力を高められる可能性もある。

【0031】なお、これらの温度、洗浄時間、pH、添加剤などの付加的な条件は各種要因で変動するため、一概に決めることはできない。

【0032】次に、第2の洗浄工程における洗浄液は、第1の洗浄工程処理後の半導体基板の疎水性表面を親水性化することができる酸化性溶液を使用する。酸化性溶液には、オゾン水、過酸化水素水のうち少なくとも一方を含むことが好ましく、オゾン水が特に好ましい。

【0033】以下、第2の洗浄工程にオゾン水を使用した場合についてさらに詳細に説明する。

【0034】第2の洗浄工程における溶存オゾン濃度は、1 ppm以上の濃度範囲であることが必要である。オゾン濃度が1 ppm未満では、酸化膜形成能力が不足するため、半導体基板表面を充分に親水性化できず、半導体基板表面にパーティクルが付着したり、乾燥時にウオーターマークが発生したりして、表面品質を劣化させてしまう。溶存オゾン濃度の上限は、特定に限定されるものではないが、好ましくは50 ppm以下である。すなわち、50 ppm超の濃度では、オゾンを多量に溶解させるために巨大な装置が必要になり、オゾン水の製造に時間がかかるからである。より好ましいオゾン濃度は、3~30 ppmで、さらに好ましい濃度は5~20 ppmである。

【0035】第2の洗浄工程の処理時間は、特に規定するものではないが、10秒~5分が好ましい。10秒未満では、ウエハ表面に十分な酸化皮膜を形成する能力が劣る。また、5分より長く��けても、ウエハ表面の親水性化、フッ素の除去に関する効果が高まることは無いので、洗浄工程のスループットを考慮すると、5分以内が好ましい。

【0036】なお、第2の洗浄工程の処理時間に関しては、第1の洗浄工程の薬液組成、第2の洗浄工程の溶存オゾン濃度、第2の洗浄工程で供給されるオゾン水や超純水の流量によって、その最適な処理時間の範囲が変動するので一概に決められるものではない。

【0037】ところで、この第2の洗浄工程に、第1の洗浄工程で使われたフッ酸-オゾン水を持ち込み、蓄積させないことが重要である。即ち、第2の洗浄工程におけるフッ酸濃度は、10 ppm以下に抑えることが望ましい。この濃度を超えてフッ酸が第2の洗浄工程に存在すると、上述したように、半導体基板表面にオゾンによる酸化膜形成時にフッ素として酸化膜中に取り込まれ易くなるため、好ましくない。

【0038】そこで、第1の洗浄工程から第2の洗浄工程へ薬液を持ち込まないためには、半導体基板を搬送するための基板保持具や搬送治具の形状を工夫し、液溜り

ができない構造にすることが肝要である。しかしながら、半導体基板自身に付着した薬液が持ち込まれる等、前記工夫だけでは薬液持ち込み抑制に限界があるため、第2の洗浄工程でのフッ酸の蓄積による濃化を防止する手段を別途講じることが重要である。

【0039】第2の洗浄工程におけるオゾン水による半導体基板の親水性化処理には、次の3通りの方法がある。(a) オゾン水に半導体基板を浸漬した後、オゾン水を供給し、半導体基板を取り出すことなく洗浄液を置換する方法、(b) オゾン水に半導体基板を浸漬した後、純水を供給し、半導体基板を取り出すことなくオゾン水を純水に置換する方法、(c) 純水に半導体基板を浸漬した後、オゾン水を供給し、半導体基板を取り出すことなく純水をオゾン水に置換する方法である。

【0040】(a) のオゾン水に半導体基板を浸漬した後オゾン水を供給する方法は、半導体基板表面の親水性化、即ち、酸化皮膜の形成を十分に行うためには最も有効であるが、第1の洗浄工程からの薬液の持込が多くなった場合に、フッ素の残留が生じる場合がある。

【0041】(a) の方法でフッ素の残留が生じる場合には、(b) のオゾン水に半導体基板を浸漬した後、純水を供給する方法を採用することが望ましい。これは、オゾン水に触れる時間を短縮することにより、フッ素の付着を抑えることができるためである。純水供給までの時間には、オゾン水を供給しておくことが望ましいが、特に限定するものではない。半導体基板をオゾン水に浸漬してから純水の供給を開始するまでの時間は10秒以内が望ましい。純水供給を開始するまでの時間が長すぎると、フッ素の付着を十分に抑制することができなくなる可能性があるからである。しかしながら、第1の洗浄工程からの薬液の持ち込み量や浸漬するオゾン水の濃度によって、最適な純水供給開始の最適時間は異なるので、一概に最適値を決定することはできない。

【0042】(c) の純水に半導体基板を浸漬した後、オゾン水を供給する方法では、さらに残留フッ素量を低減することが可能である。半導体基板を純水に浸漬してからオゾン水の供給を開始するまでの時間は10秒以内が望ましい。オゾン水供給開始を遅くすれば、フッ素の残留量を低く抑えられるが、半導体基板表面が疎水性の状態で、純水中に長時間浸漬しておくと、パーティクル付着が起こる可能性が高くなる。オゾン水供給までの時間には、純水を供給してもしなくても良い。オゾン水供給までの時間に純水を供給した場合は、フッ素残留量はより低くなるが、パーティクル付着の可能性も高くなる。逆に、オゾン水供給までの時間に純水を供給しない場合は、パーティクル付着の可能性は低くなるが、フッ素残留に関しては多少不利になる。

【0043】第2の洗浄工程の槽内の液の置換方法に関しては、フッ素残留量を極限まで下げるか、パーティクル付着量を極限まで下げるか、両者のバランスを取った

条件を採用するか、洗浄の目的により決定すれば良い。

【0044】本発明の洗浄工程の前段に、他の洗浄プロセス（A P M、H P M、S P M、D H F、F P M等）を組み込んでも良い。特に、パーティクル除去能力の高いプロセスを入れると、本発明の洗浄方法でのパーティクルに対する作業負荷が低減でき、効果的である。また、後段にリーン工程を組み込んでも良い。

【0045】本プロセスは、半導体基板全般に適用できるが、特にシリコンウエハに対して、その作用効果が優れている。

【0046】

【実施例】（実施例1） フッ素残留しないH F /オゾン組成範囲

洗浄によるウエハ表面へのフッ素付着性の評価方法について述べる。各種組成に調製したフッ酸-オゾン洗浄液を入れた第1洗浄槽に、清浄なシリコンウエハを5分間浸漬した後、第2槽に調製した5 p p mのオゾン水に浸漬し、直ちに5分間の超純水オーバーフローリンスを行った。リンス後のウエハは、スピンドライヤーで乾燥させた。この処理後のウエハを50m lの超純水と共にバッグに封入し、95~100°Cのウォーターバス中で30分間保持し、ウエハに残留するフッ素を抽出した。この方法では、シリコンウエハの両面（ミラ一面と裏面）に付着残留するフッ素を抽出することになる。この抽出液に含まれるフッ素の濃度をイオンクロマトアナライザーにより分析した。この方法のフッ素定量下限値は、 $1 \times 10^{12} \text{ atoms/cm}^2$ である。

【0047】フッ酸濃度0.01~0.5質量%、オゾン濃度2.5~30 p p mの範囲で、組成の異なるフッ酸-オゾン洗浄液を調製して前記第1洗浄槽に配し、前記した処理および評価を行った。その結果を図1に示す。

【0048】本発明のフッ酸-オゾン洗浄液で規定した。

【0049】

【数4】

【オゾン濃度 (p p m)] $\leq 900 \times [\text{フッ酸濃度 (質量\%)}] ^2$

【0050】の条件式を満たす範囲では、残留フッ素濃度が $2 \times 10^{12} \text{ atoms/cm}^2$ 以下であった（図1で示される○印）。一方、この条件式を満たさない領域では、残留フッ素濃度が $50 \times 10^{12} \text{ atoms/cm}^2$ 以上になった（図1で示される●印）。

【0051】フッ素が残留するフッ酸-オゾン組成の洗浄液で処理した場合と、フッ素が残留しないフッ酸-オゾン組成の洗浄液で処理した場合とを比較した際の、ウエハ表面性状の違いを次のような方法で検証した。各組成のフッ酸-オゾン洗浄液で処理した後、オゾンを含まない超純水だけで5分間オーバーフローリンスし、スピンドライヤーで乾燥させたウエハのミラ一面と水滴の接触角を測定した。その結果、本発明のフッ酸-オゾン洗

浄液で規定した。

【0052】

【数5】

【オゾン濃度 (p p m)] $\leq 900 \times [\text{フッ酸濃度 (質量\%)}] ^2$

【0053】の条件式を満たす範囲では、接触角が20~30°であった。一方、この条件式を満たさない範囲では、接触角は0~4°であった。この結果から、フッ素の残留は、ウエハ表面と水の接触角、すなわちウエハ表面の酸化皮膜の状態、例えば、酸化皮膜の厚さ、密度等と関連があると推察できる。

【0054】また、上記の各種組成のフッ酸-オゾン洗浄液でウエハを第1の洗浄処理して、引き続き、第2の洗浄槽に10 p p m濃度のオゾン水を入れ、オゾン水にウエハを浸漬した直後に超純水を導入して、3分間オーバーフローリンスをした後、超純水リーンを行って、スピンドライヤーで乾燥させた。その結果、オゾン水による洗浄の前後で、ウエハ表面の残留フッ素濃度に変化は認められなかった。

【0055】（実施例2） 不純物金属除去能力

20 表面の汚染金属除去性の評価方法について述べる。濃度2.9%のアンモニア水、濃度3.1%の過酸化水素水、および純水を容量比が1:1:5になるようにしたA P M洗浄液に、さらに、不純物として鉄、銅を混合した後、清浄なシリコンウエハを80°Cで5分間浸漬した。次いで、純水中で5分間リーンし、表面の親水性を確認した後、スピンドライヤーで乾燥させた。以後、この方法をI A P汚染と称する。I A P汚染により、ウエハ表面には洗浄液中の不純物重金属が付着し、表面が汚染される。表面汚染金属量評価には、フレームレス原子吸光分析法を用いた。フッ酸と硝酸との混酸によりウエハ表面の汚染金属を回収し、その回収液中の金属濃度をフレームレス原子吸光分析により定量して、表面汚染濃度に換算した。

【0056】I A P汚染処理によりウエハ表面に付着した金属濃度は、Feが $3 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^2$ 、Cuが $6 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^2$ レベルであった。

【0057】このようにして作製したI A P汚染ウエハを、フッ酸濃度、オゾン濃度を変えて調製したフッ酸-オゾン洗浄液で洗浄して、ウエハ表面に残留する金属の量を比較した。ウエハ表面に残留している金属の量は、上述のフレームレス原子吸光分析法で分析した。なお、この方法での金属の定量下限値は、Feが $2 \times 10^8 \text{ atoms/cm}^2$ 、Cuが $1 \times 10^9 \text{ atoms/cm}^2$ である。

【0058】具体的には、第1槽に調製したフッ酸-オゾン洗浄液に5分間浸漬した後、第2槽に調製した5 p p mのオゾン水に浸漬し、直ちに5分間の超純水オーバーフローリンスを行った。リンス後のウエハは、スピンドライヤーで乾燥させた。

50 【0059】洗浄試験を行ったフッ酸-オゾンの組成

は、フッ酸濃度0.05~1質量%、オゾン濃度0~30 ppmの範囲である。各組成のフッ酸-オゾン洗浄液でIAP汚染ウエハを洗浄した後、ウエハ表面に付着している金属の量をフレームレス原子吸光分析装置で分析した結果を図2および3に示す。

【0060】図2に示すように、オゾン濃度が0 ppmの希フッ酸では、フッ酸濃度によらず 10^{11} atoms/cm²レベルのCuが残留しているが、オゾン濃度10 ppm以上では、0.1質量%以上のフッ酸濃度であれば、分析装置の検出下限値である 1×10^9 atoms/cm²以下まで除去されていることがわかる。

【0061】また、図3に示すように、Feに関しても、オゾン0 ppmの希フッ酸では、フッ酸濃度によらず 10^{10} atoms/cm²レベルのFeが残留しているが、オゾン濃度10 ppm以上では、0.1質量%以上のフッ酸濃度であれば 10^9 atoms/cm²レベルまで除去されており、本発明で規定するフッ酸-オゾン組成範囲では、特に除去能力が高く、汚染金属の残留濃度は 10^9 atoms/cm²レベル以下にできることがわかった。

【0062】さらに、上記のIAP汚染ウエハを各種組成のフッ酸-オゾン洗浄液で第1の洗浄処理して、引き続き、第2の洗浄槽に10 ppm濃度のオゾン水を入れ、オゾン水にウエハを浸漬した直後に超純水を導入して、3分間オーバーフローリンスをした後、超純水リーンスを行って、スピンドライヤーで乾燥させた。その結果、オゾン水による洗浄の前後で、ウエハ表面の残留金属濃度に変化は認められなかった。

【0063】(実施例3) リンス工程のオゾン濃度の影響(パーティクル除去能力)

洗浄試験には、清浄なp型8インチ(200mm)ウエハを使用した。APM洗浄と超純水リーンスを行い、引き続き、第1の洗浄工程のフッ酸-オゾン洗浄、第2の洗浄工程のオゾン水洗浄を行い、その後、超純水リーンスを行って、スピンドライヤーで乾燥した。第1の洗浄工程のフッ酸-オゾン洗浄液は、本発明で規定したフッ酸-オゾン組成範囲から選択し、フッ酸濃度0.3~1.0質量%、オゾン濃度10~20 ppmの範囲のものを使用した。第2の洗浄工程のオゾン水の濃度は0~20 ppmの間で変化させ、各濃度のオゾン水に浸漬した直後に超純水を導入して、3分間オーバーフローさせた。ウエハ表面に付着するパーティクル数の測定には、表面異物計(レーザ

一光散乱法)を使用した。第2洗浄工程のオゾン濃度によるパーティクル増加数の違いを図4に示す。

【0064】第2の洗浄工程のオゾン水濃度1 ppm未満では、0.28 μmφ以上のパーティクルが数百個レベル増加した。オゾン水洗浄によるウエハ表面の親水性化(即ち、酸化皮膜の成長)が不十分であるため、後の乾燥工程、搬送工程等で大量のパーティクルが付着したものと考えられる。それに対して、オゾン水濃度を1 ppm以上にすれば、0.28 μmφ以上のパーティクル数増加をウエハ当たり3個以下、増加数平均で1.7個/ウエハに抑えることができる。これにより、オゾン水濃度を高くすればウエハ表面の親水性化、即ち、酸化皮膜が十分に成長するため、その後の工程におけるパーティクル付着が防止できたものと考えられる。因みに、APM洗浄のみを実施したウエハでは、0.28 μmφ以上のパーティクル数増加を3個以下、増加数平均1.7個に抑えることができるが、金属汚染を防止できない。

【0065】また、本発明の第1の洗浄工程を経た後では、何れの濃度のオゾン水洗浄でも残留フッ素濃度が 2×10^{12} atoms/cm²以下であった。これにより、オゾン水濃度は、残留フッ化物に影響を及ぼさないことがわかった。

【0066】

【発明の効果】本発明の洗浄方法を用いれば、半導体基板、特にシリコンウエハの製造において、金属汚染を除去でき、パーティクル付着も防止でき、かつ表面の親水性を確保できる洗浄が可能であり、半導体産業の発展に寄与できる。

【図面の簡単な説明】

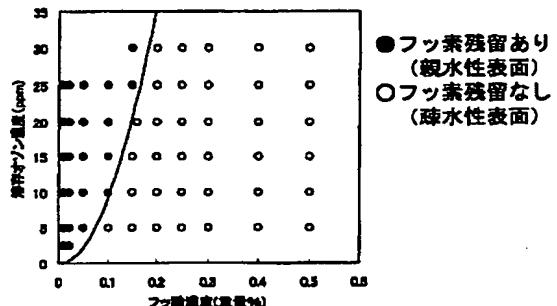
【図1】 本発明の第1の洗浄工程における洗浄液のフッ酸濃度、オゾン濃度と処理後のウエハ表面のフッ素の残留状態を示す図である。

【図2】 本発明の第1の洗浄工程における洗浄液のフッ酸濃度、オゾン濃度と処理後のウエハ表面に残留するCuの分析値を示す図である。

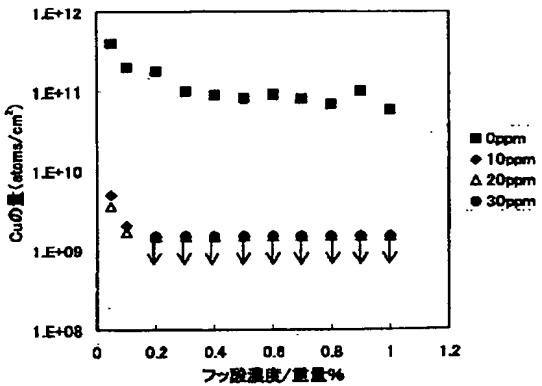
【図3】 本発明の第1の洗浄工程における洗浄液のフッ酸濃度、オゾン濃度と処理後のウエハ表面に残留するFeの分析値を示す図である。

【図4】 本発明の第1の洗浄工程を経たウエハでの第2の洗浄工程のオゾン濃度と処理前後のパーティクルの増減との関係を示す図である。

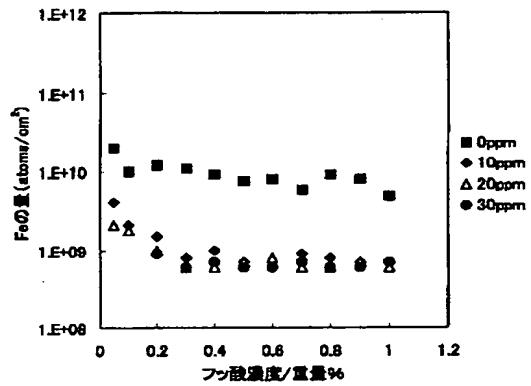
【図 1】



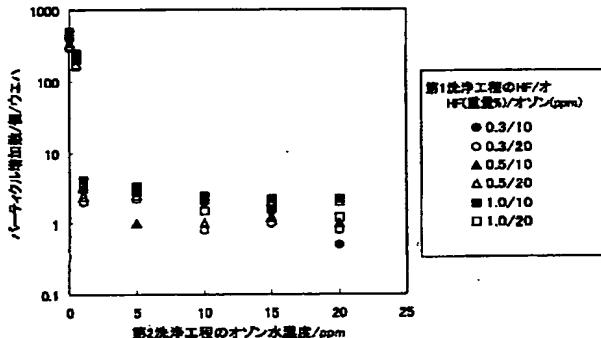
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 上村 賢一

山口県光市大字島田3434番地 ワッカ一
エヌエスシーイー株式会社内

F ターム(参考) 4H003 BA12 DA15 DB01 EA05 EA20

ED02 EE04 FA21

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-218085

(43)Date of publication of application : 31.07.2003

(51)Int.CI.

H01L 21/304
C11D 7/08
C11D 7/18
C11D 7/60

(21)Application number : 2002-009006

(71)Applicant : WACKER NSCE CORP

(22)Date of filing : 17.01.2002

(72)Inventor : SHINBARA TERUO
KOMODA MITSUNORI
KAMIMURA KENICHI

(54) CLEANING METHOD OF SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cleaning method for a semiconductor substrate for preventing fluorine from remaining on a substrate surface, after the cleaning treatment of the semiconductor substrate and for preventing particles from adhering, even in a cleaning method of the semiconductor substrate using a cleaning liquid of fluorine-ozone water.

SOLUTION: Even the cleaning method for cleaning the semiconductor substrate by a chemical liquid comprises a first cleaning process for cleaning the semiconductor substrate by a mixed solution containing fluorine-ozone water in a composition for preventing fluorine from remaining, and a second cleaning process for cleaning the semiconductor substrate by the ozone water in a composition for successively making the surface of the semiconductor substrate hydrophilic.

